



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 4 日
Date of Application:

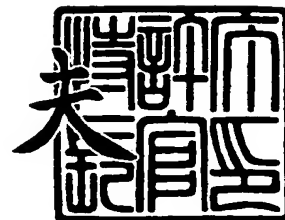
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 7 1 0 4 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 7 1 0 4 9]

出 願 人 日 本 原 子 力 研 究 所
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願
【整理番号】 031352
【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特許出願
【提出日】 平成15年 7月 4日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C01B 3/00
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県東茨城郡大洗町成田町字新堀 3 6 0 7 番地 日本原子力研
 究所 大洗研究所内
 【氏名】 野村 幹弘
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県東茨城郡大洗町成田町字新堀 3 6 0 7 番地 日本原子力研
 究所 大洗研究所内
 【氏名】 大貫 薫
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県東茨城郡大洗町成田町字新堀 3 6 0 7 番地 日本原子力研
 究所 大洗研究所内
 【氏名】 藤原 斉二
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県東茨城郡大洗町成田町字新堀 3 6 0 7 番地 日本原子力研
 究所 大洗研究所内
 【氏名】 奥田 泰之
【特許出願人】
 【識別番号】 000004097
 【氏名又は名称】 日本原子力研究所
【代理人】
 【識別番号】 100089705
 【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 2 0 6 区
 ユアサハラ法律特許事務所
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 社本 一夫
 【電話番号】 03-3270-6641
 【ファクシミリ番号】 03-3246-0233
【選任した代理人】
 【識別番号】 100076691
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 増井 忠弼
【選任した代理人】
 【識別番号】 100075270
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小林 泰
【選任した代理人】
 【識別番号】 100080137
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 千葉 昭男
【選任した代理人】
 【識別番号】 100096013
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 富田 博行

【選任した代理人】
【識別番号】 100092015
【弁理士】
【氏名又は名称】 桜井 周矩
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 051806
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0307913

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

ヨウ素と二酸化硫黄を利用して水を熱化学分解することで高温熱エネルギーにより水素を製造する方法において、ヨウ素を主に含む水溶液と二酸化イオウを主に含む水溶液を膜を介して反応させることでヨウ素を主に含む溶液のヨウ素濃度を低減することを特徴とする、ヨウ素と二酸化イオウを用いた水の熱化学分解により効率的に水素を製造する方法。

【請求項 2】

ヨウ素と二酸化硫黄を利用して水を熱化学分解することで高温熱エネルギーにより水素を製造する方法において、ヨウ素を主に含む水溶液と二酸化イオウを主に含む水溶液を膜を介して反応させることでヨウ素を主に含む溶液中のヨウ化水素酸濃度を擬共沸組成より濃縮することを特徴とする、ヨウ素と二酸化イオウを用いた水の熱化学分解により効率的に水素を製造する方法。

【請求項 3】

ヨウ素と二酸化硫黄を利用して水を熱化学分解することで高温熱エネルギーにより水素を製造する方法において、ヨウ素を主に含む水溶液と二酸化イオウを主に含む水溶液を膜を介して反応させることで二酸化イオウを主に含む溶液中の硫酸濃度を従来の液液分離法で報告されている濃度（モル比で、 $\text{H}_2\text{SO}_4 : 4 \text{H}_2\text{O}$ ）より濃縮することを特徴とする、ヨウ素と二酸化イオウを用いた水の熱化学分解により効率的に水素を製造する方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ヨウ素と二酸化イオウを用いた水の熱化学分解により効率的に水素を製造する方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ヨウ素と二酸化硫黄を利用して水を熱化学分解することで高温熱エネルギーより水素を製造する方法（ISプロセス）の改良に係り、プロセス中で得られる2種の酸（ヨウ化水素酸、硫酸）の反応、分離および濃縮過程を膜反応器として組み合わせることで、目的中間生成物である硫酸およびヨウ化水素を濃縮し、リサイクルされるヨウ素および水の量の低減を計るものである。

【背景技術】

【0002】

化石燃料を使用せず高温熱エネルギーと水より水素を製造する方法は数多く提案されているが、反応性の問題などで淘汰され、現在研究が進められているものはUT-3サイクルとISプロセスのみである。ISプロセスはNormanらが次の文献で提案した水素製造方法のヨウ化水素水溶液分離部分を改良したものである（例えば、非特許文献1）。

【0003】

Normanらは、上記非特許文献1にて、ヨウ素と二酸化硫黄を利用して水を熱化学分解し水素を得るための要素技術を示した。ISプロセスにより実際に水素が得られることは、次の文献にて報告されている（例えば、非特許文献2）。

【0004】

ISプロセスの概略を図1に示す。ISプロセスは、まず、水（ H_2O ）に二酸化硫黄（ SO_2 ）とヨウ素（ I_2 ）を投入することで硫酸（ H_2SO_4 ）とヨウ化水素（ $2HI$ ）を含む水溶液を得る（ $2H_2O + SO_2 + I_2 = 2HI + H_2SO_4$ ：以後この反応を「ブンゼン反応」と呼ぶ）。非特許文献1および非特許文献2では、硫酸とヨウ化水素への反応を進行させ、それらを分離するために、ブンゼン反応にて過剰な水とヨウ素を加え、硫酸を主に含む水溶液とヨウ化水素及びヨウ素を主に含む水溶液を得た。

【0005】

図1中に、非特許文献1で示されている分離組成を記す。硫酸を主に含む水溶液の組成は（ $H_2SO_4 + 4H_2O$ ）、ヨウ化水素を主に含む水溶液の組成は（ $2HI + 8I_2 + 11H_2O$ ）である。この硫酸を主に含む水溶液とヨウ化水素を主に含む水溶液を加熱し蒸留法にて硫酸（ H_2SO_4 もしくは $H_2O + SO_3$ ）とヨウ化水素（ $2HI$ ）の蒸気を得る。高温熱エネルギーを利用して、それぞれの蒸気を分解することにより、水素（ H_2 ）と酸素（ $0.5O_2$ ）を得る。過剰の水およびヨウ素、分解生成物である二酸化イオウ、ヨウ素はリサイクルされる。ISプロセスは高温の熱エネルギーを利用して水を熱化学分解し水素と酸素を得る点が特徴である。

【0006】

又、ブンゼン反応を行う方法としては、通常のパッチ型反応器を用いる方法とは別に、リサイクルしている化学物質量の低減のためにカチオン交換膜を用いる方法が提案されている（非特許文献3）。

【非特許文献1】Gas Research Institute、GRI-80/0105（1981）

【非特許文献2】化学工学会、化学工学論文集 第24巻 第2号 p. 352-355（1998）

【非特許文献3】電気化学会、電気化学 第45巻 第3号 p. 139-143（1977）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ISプロセスの効率的な運転には、リサイクルしている化学物質量の低減が必要である

。図1に示したサイクルでは、1 molの水素(2 g)を得るためにブンゼン反応に関与していない8 molのヨウ素(2030 g)と16 molの水(288 g)の水をリサイクルしている。このリサイクルしているヨウ素および水の量の低減が目的である。ヨウ素および水のリサイクル量が大きい最大の原因は、ブンゼン反応にて、硫酸とヨウ化水素への反応を進行させ、分離するために、反応量論と比較して過剰のヨウ素と水を加えていることにある。

【0008】

しかし、ブンゼン反応直後の、硫酸を主に含む水溶液の組成およびヨウ化水素を主に含む水溶液の組成を、非特許文献1で示されている($\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$) および ($2\text{HI} + 8\text{I}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$) と比較して高濃度に濃縮する試みは行われていない。この時のヨウ化水素を主に含む溶液の組成はヨウ化水素の擬共沸組成とほぼ等しい。

【0009】

本発明が解決しようとしている課題は、ブンゼン反応後に得られる2種の酸の組成が($\text{H}_2\text{SO}_4 + a\text{H}_2\text{O}$: $a < 4$)、ヨウ化水素を($2\text{HI} + b\text{I}_2 + c\text{H}_2\text{O}$: $b < 8$ 、 $c < 11$) とすることである。

【0010】

ブンゼン反応を行う方法としては、通常のパッチ型反応器を用いる方法とは別に、非特許文献3にて、カチオン交換膜を用いる方法が提案されている。反応装置の模式図を図2に示す。装置は正極層、カチオン交換膜、負極層の3層に大別される。正極には二酸化イオウと水を導入する。電極にて($\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^-$)の反応が進み、硫酸とプロトン(2H^+)が得られる。負極にはヨウ素(と若干の水)を導入する。負極の電極反応($\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$)によりヨウ化物イオン(I^-)が得られる。正極で発生したプロトンがカチオン交換膜を透過し、負極側でヨウ化物イオンとプロトンによりヨウ化水素が得られる。しかし、非特許文献3で通電反応を行った実施例の硫酸を主に含む水溶液組成は($\text{H}_2\text{SO}_4 + 4.5\text{H}_2\text{O}$)、ヨウ化水素を主に含む水溶液組成は($2\text{HI} + 12\text{I}_2 + 44\text{H}_2\text{O}$)の1点のみであり、図1中に示したヨウ化水素水溶液組成と比較してもヨウ素量、水量ともに大きく、本発明にて請求している範囲とは異なっている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、非特許文献3で提案された原理を用い、硫黄系の反応とヨウ素系の反応をカチオン交換膜の両側で行うことで、ブンゼン反応にて過剰に加えていたヨウ素および水の量を低減させることにある。

【0012】

即ち、本発明は、二酸化硫黄(SO_2)と水(H_2O)を膜の正極側で反応させて硫酸(H_2SO_4)を得、負極側ではヨウ素(I_2)よりヨウ化物イオン(2I^-)を得ることで分離操作を省略することなどにより、過剰に加えていたヨウ素(I_2)や水(H_2O)の量を低減することでリサイクル物質量を低減し、効率的な操作を可能とすることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0013】

ISプロセスにて効率的に水素を得るためには、二酸化イオウ、ヨウ素、水より硫酸とヨウ化水素を得る反応において、高い濃度の硫酸とヨウ化水素を得る必要がある。しかし、本発明により、二酸化イオウと水の反応をカチオン交換膜の正極側、ヨウ素の反応を負極側で分離して行うことで、その後の分離操作を省略し、ヨウ素および水の量を低減させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の実施態様を図3により説明する。正極1、負極9、カチオン交換膜5、スペーサー3、7、シール材2、4、6、8の合計9層構造となっている。装置の両端は正極1

と負極 9 となっており、正極 1 - スペース 3 - カチオン交換膜 5 - スペース 7 - 負極 9 という順に積層される。それぞれの間をシート状のシール材 2, 4, 6, 8 にてパッキングする構造となっている。正極 1 と負極 9 間に電圧をかけることでそれぞれの反応を進行させる。

【0015】

水に二酸化硫黄を溶解させた水溶液もしくは硫酸水溶液に二酸化硫黄を溶解させた水溶液を正極側のスペース 3 に導入する。正極 1 で $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ の反応が進行し硫酸が得られる。プロトンはカチオン交換膜 5 を透過し、負極 9 側に移動し、電子は外部回路を通り負極 9 に移動する。負極では $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$ の反応が進行する。カチオン交換膜 5 より透過したプロトンとヨウ化物イオンより目的中間生成物であるヨウ化水素が得られる。

【実施例】

【0016】

本発明の実施に際して、カチオン交換膜としてデュポン社製ナフィオンを用いた。正極、負極とも炭素電極を用い、シール剤としてカルレッツ（デュポン社製）を用いた。2 個の 200 ml フラスコを準備し、片方に所定濃度の硫酸水溶液を導入し、二酸化イオウガスをバブリングした。もう片方のフラスコには所定濃度のヨウ化水素、ヨウ素水溶液を導入した。ロータリーポンプを用い、それぞれの水溶液を、正極、負極に流通させた。定電流を所定時間流通させることで、反応を進行させた。反応温度は、積層構造の部分の外部ヒーターで加熱を行い反応液の出口温度を測定し制御した。溶液の濃度は滴定により測定した。

【0017】

まず、請求項 1 にあたるヨウ素濃度の低下について検討した。実験温度は 290 K、HI 濃度は 3.1 mol kg^{-1} とした。ヨウ素濃度は $0.2 \sim 3.1 \text{ mol kg}^{-1}$ の間で変化させた。図 1 中のヨウ化水素モル数と比較できるように組成をモル比で表すと、 $2\text{HI} + (0.13 \sim 2)\text{I}_2 + 36\text{H}_2\text{O}$ となる。この条件では、1 mol の水素を生成するためにリサイクルされるヨウ素量は 2030 g から最小 33 g まで減少する。

【0018】

硫酸濃度は 3.7 mol kg^{-1} とした。ヨウ素濃度を 3.1 mol kg^{-1} とし、0.3 A で 4 時間反応を行ったところ、ヨウ化水素濃度は 3.8 mol kg^{-1} 、硫酸濃度は 4.5 mol kg^{-1} と上昇し、本発明で提案した低ヨウ素濃度条件においても、目的中間生成物であるヨウ化水素および硫酸が濃縮できることが実証された。消費電力量から考えても、上記濃度は妥当である。

【0019】

図 4 にヨウ素濃度を変化させた場合の電流電圧曲線を記す。図 4 より、ヨウ素濃度が小さい領域で必要電圧が小さいことがわかる。ヨウ素濃度が 0.2 mol kg^{-1} と従来の報告の 2% 以下の濃度域においても、この方法を用いてヨウ化水素が濃縮できることが示された。また、ヨウ素濃度の低下は、リサイクル量の低減のみにとどまらず消費電力が低減され、プロセスの効率的な運用に有効であることが示された。

【0020】

次に、請求項 2, 3 に当たるヨウ化水素、硫酸濃度の向上について検討した。硫酸水溶液の初期濃度は、従来の液液分離で得られるとされている ($\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$)、ヨウ化水素水溶液の初期濃度は ($2\text{HI} + 2\text{I}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$) と図 1 で示した濃度と比較して、ヨウ素濃度を 4 分の 1 とした溶液をそれぞれ用いた。この時のヨウ化水素濃度はほぼ擬共沸組成となっている。そのため、これら硫酸溶液、ヨウ化水素溶液が濃縮されれば、請求項 1, 2, 3 すべての条件を満たすこととなる。290 K、0.3 A、4 時間の反応後のモル比は、それぞれ ($\text{H}_2\text{SO}_4 + 3.8\text{H}_2\text{O}$)、($2\text{HI} + 2\text{I}_2 + 10.4\text{H}_2\text{O}$) と非特許文献 1 で示された範囲より、水、ヨウ素の量が小さくできることを実証した。図 5 にこの濃度における電流電圧曲線を示す。293 K から 313 K と 20 K 操作温度を上昇させることで、必要電圧が大きく減少することが示された。

【産業上の利用可能性】

【0021】

ヨウ素のリサイクル量の減少が最終生成物である水素のコストへ及ぼす影響を評価した。評価手法を以下に示す。評価の基準となる2液分離組成をそれぞれ($\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$)、($2\text{HI} + 8\text{I}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$)とした。硫酸を分解する熱源の大きさを200MW、温度1123K、水素製造量を $23900\text{Nm}^3\text{h}^{-1}$ とした。熱物質収支を取ることで各装置の大きさを概算し、装置コストを評価した。硫酸の蒸発工程は、非特許文献4に示されている4重効用缶を用いた。ヨウ化水素の濃縮には、非特許文献5で示されている電気透析装置、ヨウ化水素分解には非特許文献6で示されている水素透過型膜反応器を用いた。

【0022】

水素のコストは固定費、ROI (Return on Investment)、電気、冷却水、熱、化学物質に分類した。固定費は建設コストの25%、ROIは建設コストの8%と仮定した。熱および電気の価格はそれぞれ 2.29×10^{-3} 円 kcal^{-1} 、9.0円 kWh^{-1} と仮定した。

【0023】

まず、この方法で水素価格を試算し、次に本発明の効果を試算した。本発明の効果は、前述の実施例よりヨウ素リサイクル量が2%以下となることより、リサイクル分のヨウ素量を無視して各装置の大きさを評価した。結果を図6に示す。リサイクル分の減少で装置体積が20%減少することがわかった。そのため、基準値と比較して固定費、ROIともに20%減少した。また、循環量の減少により冷却水や熱のコストが低減できる。全体で23%のコストダウンになることがわかった。

【非特許文献4】Pargamon Press、Proceeding of 5th World Hydrogen Energy Conference p. 487-502 (1984)

【非特許文献5】Elsevier、Journal of membrane science 第192巻 p. 193-199 (2001)

【非特許文献6】Elsevier、Journal of membrane science 第162巻 第1-2号 p. 83-90 (1999)

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】ISプロセスの概略を示す図である。

【図2】非特許文献4で示された反応器の概念を示す図である。

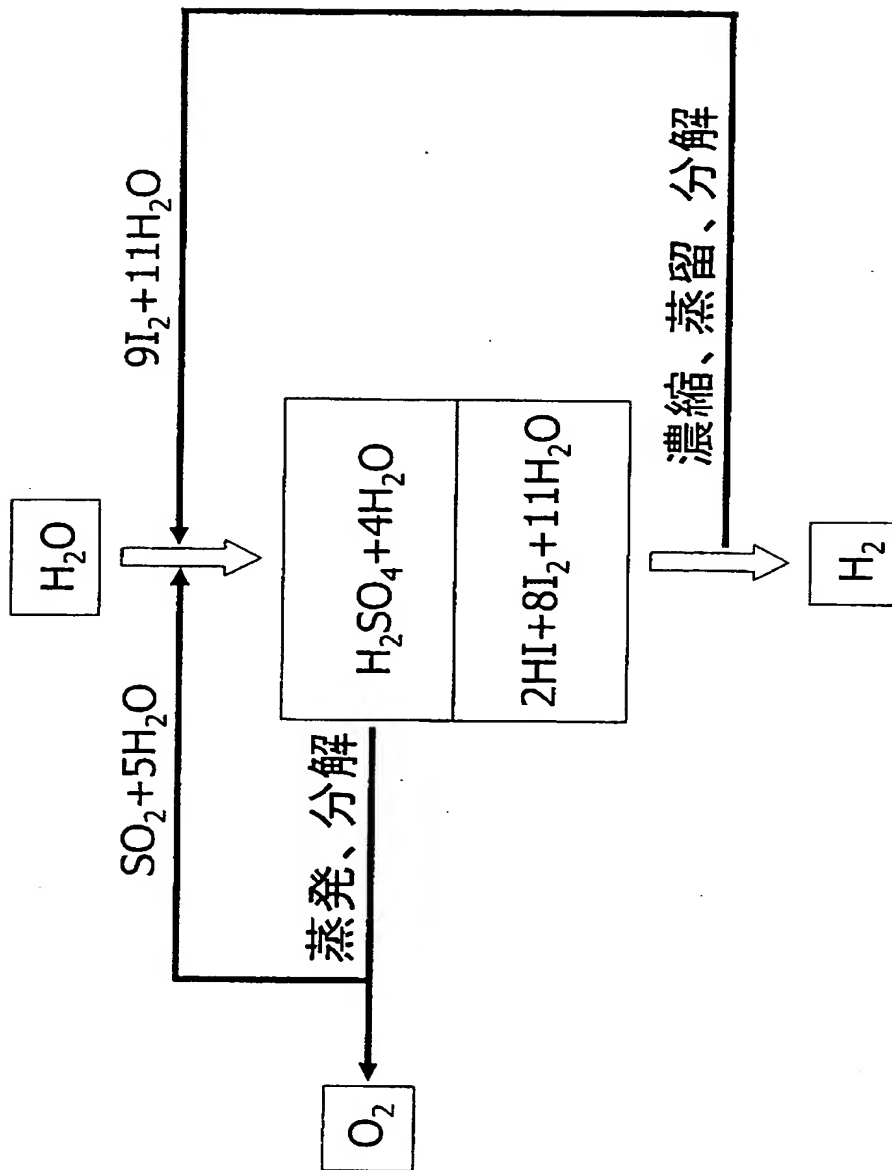
【図3】本発明の反応機の概略を表す図である。

【図4】ヨウ素濃度を変化させた場合の電流-電圧曲線を示す図である。

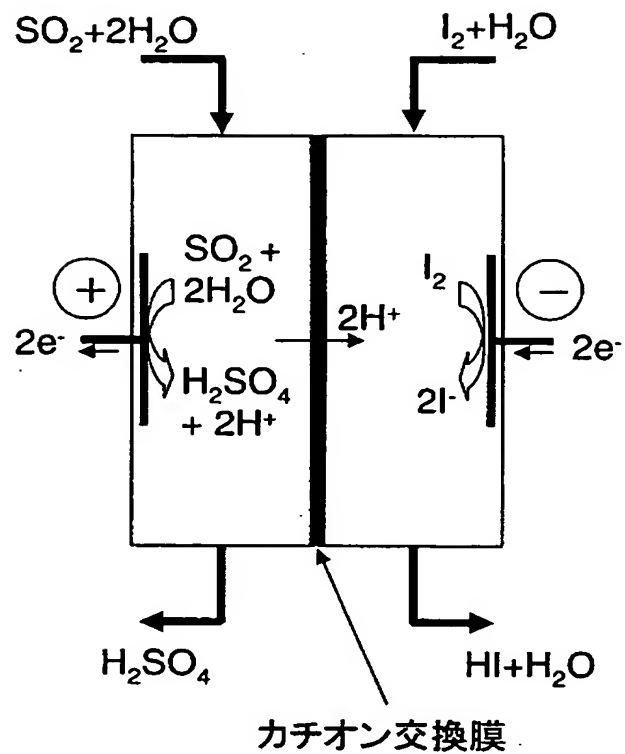
【図5】温度を変化させた場合の電流-電圧曲線を示す図である。

【図6】発明の効果を相対的な水素価格で示す図である。

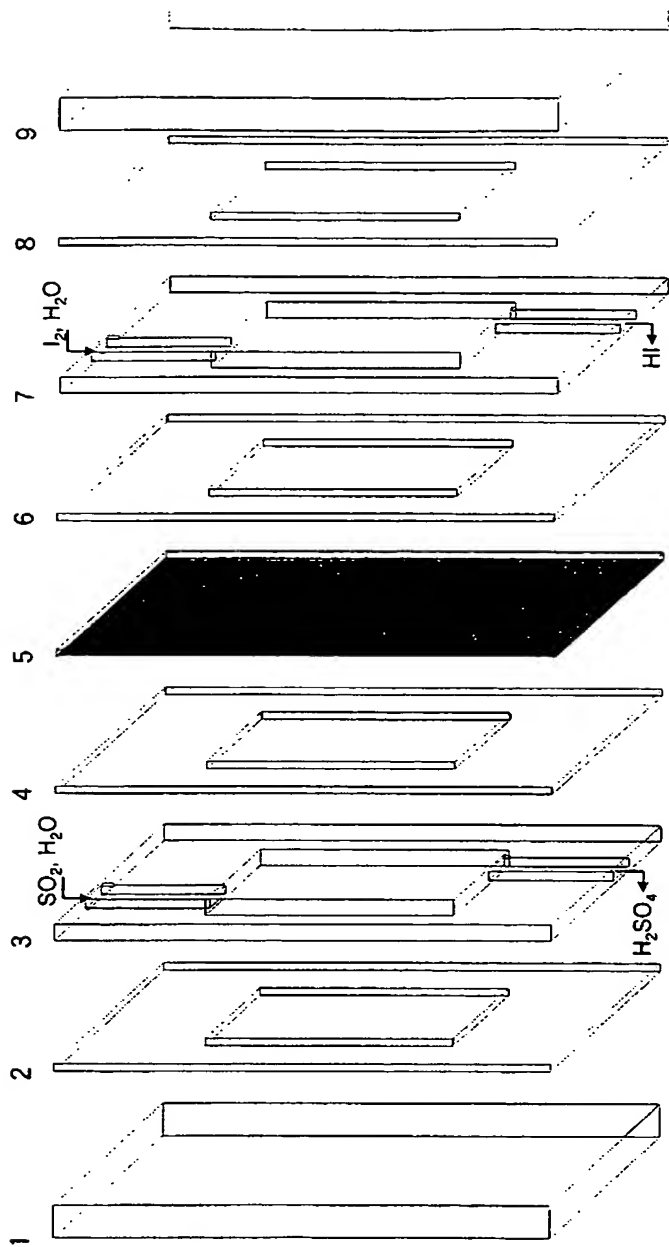
【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】

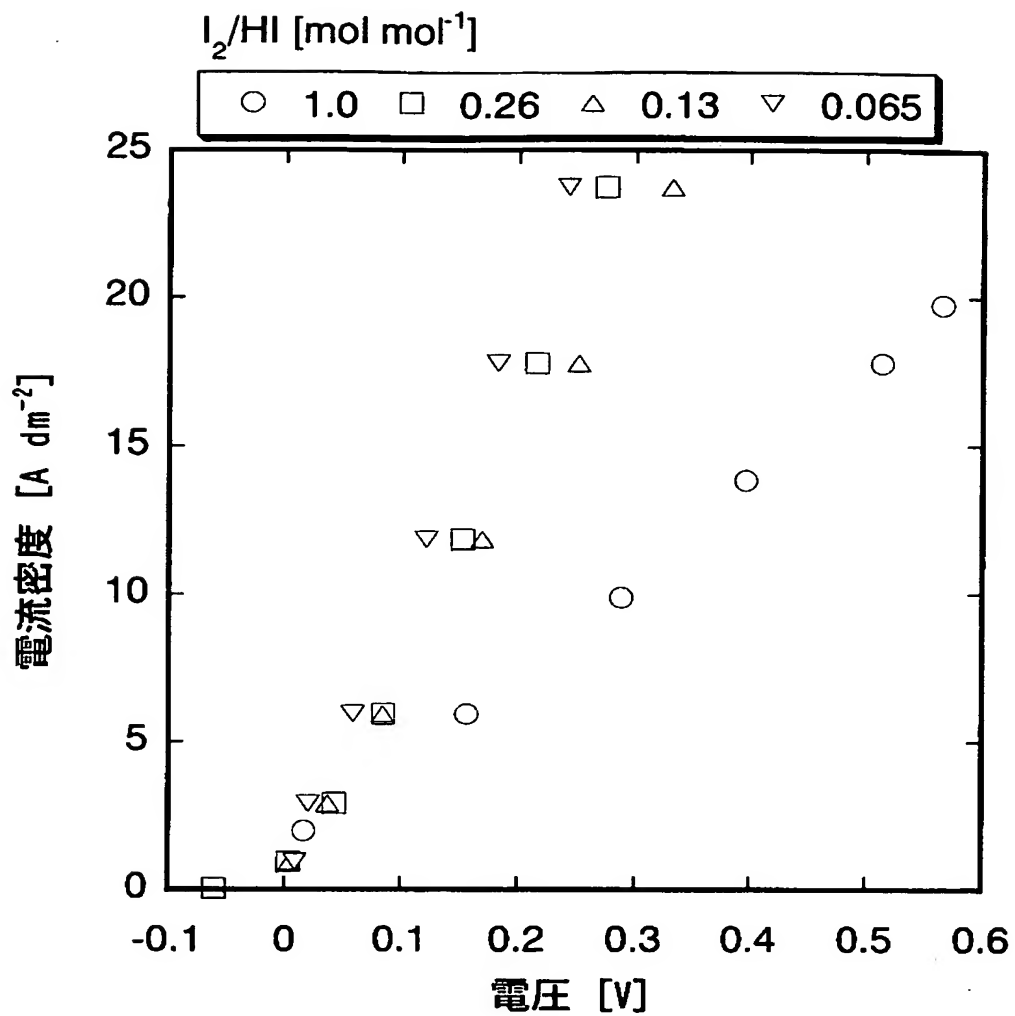


【図 3】

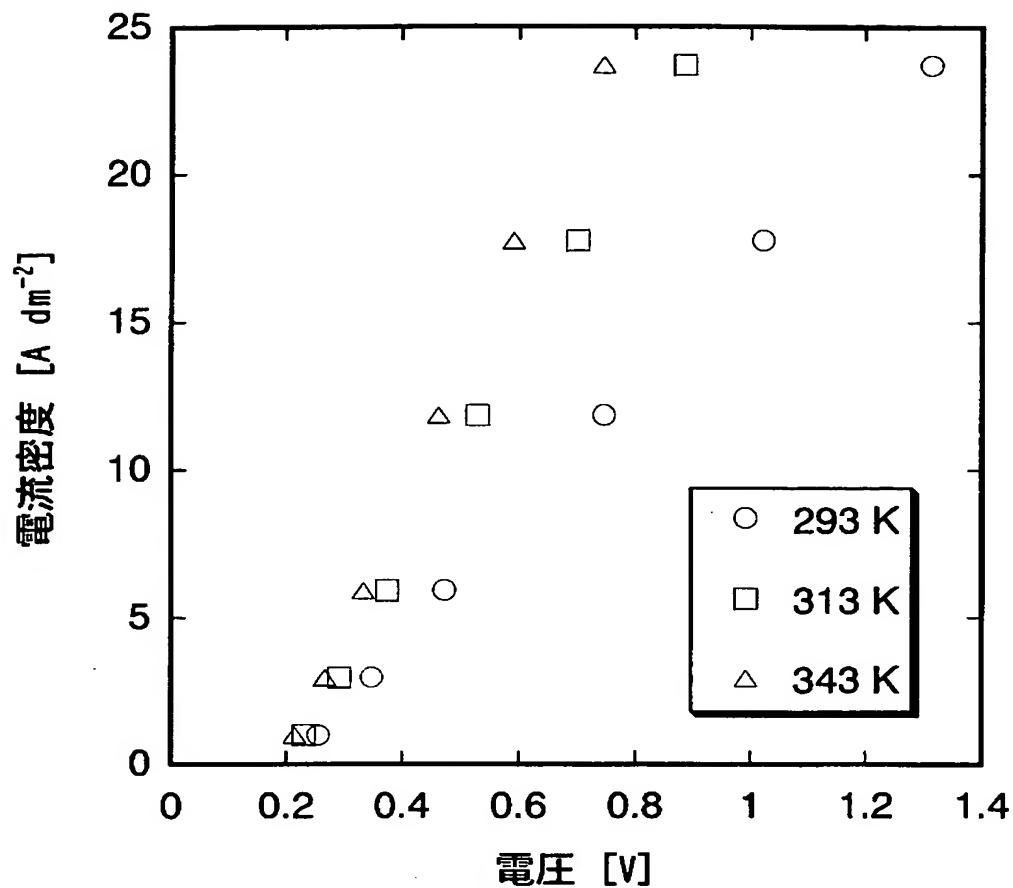


- 1 : 正極
- 2, 4, 6, 8 : シール材
- 3, 7 : スパース
- 5 : カチオン交換膜
- 9 : 負極

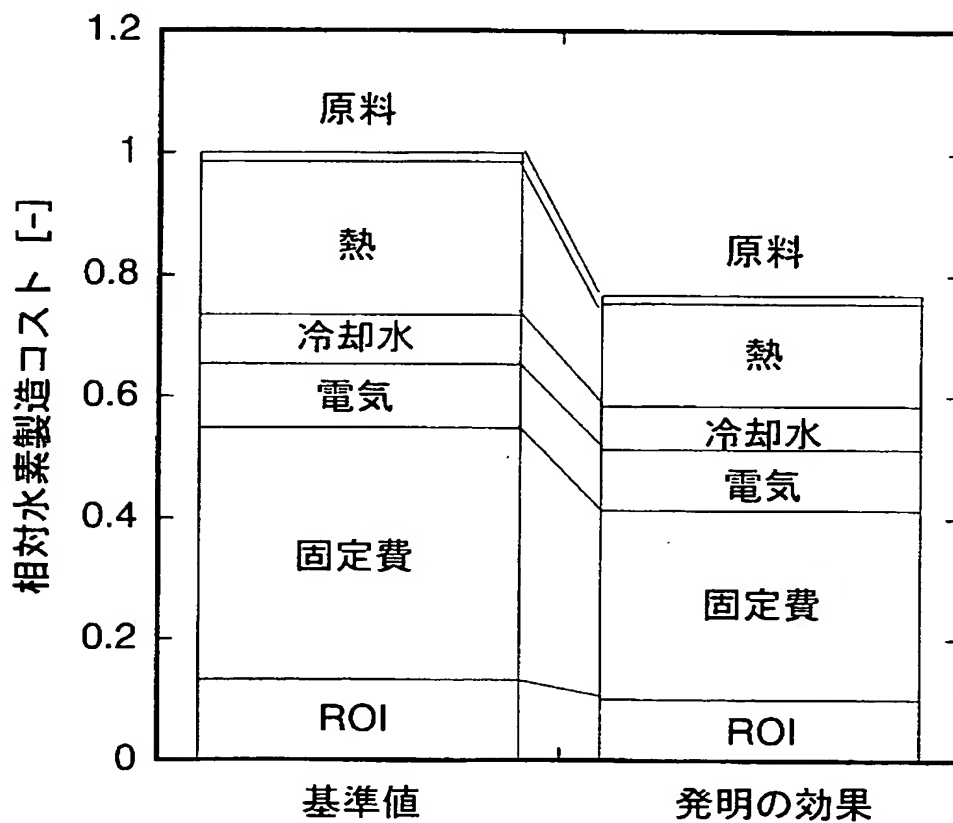
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 I S プロセスにて効率的に水素を得るためには、二酸化イオウ、ヨウ素、水より硫酸とヨウ化水素を得る反応において、高い濃度の硫酸とヨウ化水素を得る必要がある。

【解決手段】 二酸化イオウと水の反応をカチオン交換膜の正極側、ヨウ素の反応を負極側で分離して行うことで、その後の分離操作を省略し、ヨウ素および水の量を低減させる方法。

【選択図】 図 3

【書類名】 手続補正書
【整理番号】 031352I
【提出日】 平成15年 7月16日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-271049
【補正をする者】
【識別番号】 000004097
【氏名又は名称】 日本原子力研究所
【代理人】
【識別番号】 100089705
【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 2 0 6 区
ユアサハラ法律特許事務所
【弁理士】
【氏名又は名称】 社本 一夫
【電話番号】 03-3270-6641
【ファクシミリ番号】 03-3246-0233
【手続補正1】
【補正対象書類名】 特許願
【補正対象項目名】 発明者
【補正方法】 変更
【補正の内容】
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県東茨城郡大洗町成田町字新堀 3 6 0 7 番地 日本原子力研
究所 大洗研究所内
【氏名】 野村 幹弘
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県東茨城郡大洗町成田町字新堀 3 6 0 7 番地 日本原子力研
究所 大洗研究所内
【氏名】 小貫 薫
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県東茨城郡大洗町成田町字新堀 3 6 0 7 番地 日本原子力研
究所 大洗研究所内
【氏名】 藤原 斉二
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県東茨城郡大洗町成田町字新堀 3 6 0 7 番地 日本原子力研
究所 大洗研究所内
【氏名】 奥田 泰之
【その他】 本件の特許出願時には、発明者の 2 人目である小貫 薫氏の氏名
を「大貫 薫」と記載致しましたが、正しくは「小貫 薫」であ
り、これは入力ミスに拠るものでありますので、正しい氏名にし
て頂くようお願い申し上げます。

特願 2 0 0 3 - 2 7 1 0 4 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 0 9 7]

1. 変更年月日	2 0 0 3 年 1 月 2 7 日
[変更理由]	住所変更
住 所	千葉県柏市末広町 1 4 番 1 号
氏 名	日本原子力研究所